

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-169641

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

F16C 13/00
C08K 3/04
C08K 5/17
C08L101/00
G03G 15/08
G03G 15/16

(21)Application number : 09-345895

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 01.12.1997

(72)Inventor : NAKAJIMA TADASHI
TAKAGI MITSU HARU
KANEDA HIROSHI
KAWAGOE TAKAHIRO
SAWA EIJI

(30)Priority

Priority number : 05200026
05235800

Priority date : 19.07.1993
27.08.1993

Priority country : JP

JP

(54) SEMICONDUCTIVE HIGH POLYMER ELASTIC MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductive high polymer elastic member which can be used to be suited as an electrophotographic conductive roller of developing roller, copying roller, etc., without causing deterioration of performance due to a rise and fluctuation of a resistance value even by carrying a current for a long time.

SOLUTION: A high polymer material serves as a base material, to be formed by adding to this material quarternary ammonium salt (however, excepting negative ion kind of halogen ion), electric resistance is 1×10^5 to $1 \times 10^{10}[\Omega\text{cm}]$ by measured voltage 1000V at 28° C temperature in 85% relative humidity, and in the same condition, when a current is carried continuously for eight hours, the electric resistance is less than five times the initial resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3331936

[Date of registration]

26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

[JP,10-169641,A]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The half-conductive polymer elastic member characterized by electric resistance when polymeric materials were made into the base material, and it came to add to this quarternary ammonium salt (however, for an anion kind to remove what is halogen ion), and electric resistance is 1×10^5 to 1×10^{10} [$\Omega \cdot \text{cm}$] in measurement voltage 1000V in the temperature of 28 degrees C and 85% of relative humidity and carries out continuation energization on these conditions for 8 hours being less than 5 times of initial resistance.

[Claim 2] The half-conductive polymer elastic member according to claim 1 whose anion kind of the above-mentioned quarternary ammonium salt is ClO_4^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , or $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_4^-$.

[Claim 3] The half-conductive polymer elastic member according to claim 1 or 2 whose above-mentioned polymeric materials are what mainly consists of a hydrophilic urethane resin.

[Claim 4] A half-conductive polymer elastic member given in any 1 term of the claims 1-3 which add the inorganic ion matter and/or carbon black to quarternary ammonium salt, and it comes to add to polymeric materials.

[Claim 5] A half-conductive polymer elastic member given in any 1 term of the claims 1-4 which are the elastic rollers for electrophotography processes.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the half-conductive polymer elastic member used in the packing member which has an antistatic function, an impact-absorption member, an electronic process, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to protect electronic parts with progress of electronic technology in recent years, the demand to the antistatic technology of a packing material and impact-absorption material is increasing. Moreover, the half-conductivity elastic roller attracts attention with progress of electrophotographic technology as the imprint material of dry-type-electrophotography equipment, and contact live-part material to a toner, and it is used for the developing roller, the copy roller, etc. A half-conductivity elastic roller has the advantage that the required amount of electrifications is given by low supply voltage to imprint material etc., as compared with the corotron electrification machine used conventionally.

Macromolecule elastomers and macromolecule form material, such as rubber urethane, were usually used for the elastic roller used for these purposes, and what blended electric conduction material, such as carbon black, with this, and gave desired conductivity was used for it.

[0003] The half-conductivity member used for such a use requires that there should be little range of fluctuation of the electric resistance at the time of it being not only a predetermined electric resistance value, but there being little position dispersion of electric resistance, and there being few applied-voltage dependencies of electric resistance, and energizing continuously.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was difficult to manufacture resistance uniformly in a resistance field, while calling it 1×10^5 to 1×10^{10} [required for an electrophotography process] [ohm-cm] by mixing of carbon black etc., and macromolecule members adjusted to predetermined resistance by mixing fillers, such as powder of a metal metallurgy group oxide, and a whisker, carbon black, such as a macromolecule elastomer and macromolecule form, had large position dispersion of electric resistance, and there was a trouble that the measurement voltage dependency of electric resistance was large.

[0005] Then, the roller of resistance regularity is manufactured in the inside resistance field by mixing **** ion conductivity matter, such as a sodium perchlorate. However, while saying that a poor picture was caused when it continued operating such a roller in the state of prolonged energization, and resistance increased gradually and it used for an electrophotography use, there was ****. Therefore, it aims at

offering the half-conductivity elastic member which this invention solved the fault of this conventional half-conductivity spring material, and had many properties mentioned above.

[0006]

[The means for solving a technical problem] By adding the quarternary ammonium salt whose anion kinds are things other than halogen ion as an electric conduction agent to polymeric materials, and performing resistance adjustment to them, as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person etc. may attain the above-mentioned purpose Electric resistance is 1×10^5 to 1×10^{10}

[Ωcm], and an inside resistance field in measurement voltage 1000V in the temperature of 28 degrees C, and 85% of relative humidity. And the half-conductive polymer elastic member whose electric resistance is less than 5 times of initial resistance even if it carries out continuation energization on these conditions for 8 hours can be obtained. Without causing the degradation by elevation and change of resistance, even if it energizes for a long time, ***** which can offer the half-conductive polymer elastic member which can be suitably used as conductive rollers for electrophotography, such as a developing roller and a copy roller, is found out, and this invention is completed.

[0007] this invention makes polymeric materials a base material. to this Therefore, quarternary ammonium salt It comes to add, (removing [however,] that) whose anion kind is halogen ion. The half-conductive polymer elastic member characterized by electric resistance when electric resistance is 1×10^5 to 1×10^{10} [Ωcm] in measurement voltage 1000V in the temperature of 28 degrees C and 85% of relative humidity and carries out continuation energization on these conditions for 8 hours being less than 5 times of initial resistance is offered.

[0008] Hereafter, it explains in more detail about this invention. The half-conductive polymer elastic member concerning this invention makes polymeric materials a base material as mentioned above. Quarternary ammonium salt (however, an anion kind removes what is halogen ion) is added to this. Electric resistance sets to the temperature of 28 degrees C, and 85% of relative humidity. by measurement voltage 1000V 1×10^5 to 1×10^{10} [Ωcm], The electric resistance in measurement voltage 10V in less than 5 times of initial resistance of the electric resistance when carrying out continuation energization on these conditions for 8 hours, and the said temperature / humidity conditions has the physical properties below of the double precision of the electric resistance in measurement voltage 5000V.

[0009] It can obtain by the common practice to which heat hardening of the poly

hydroxylation **** and the poly isocyanate compound is mixed and carried out as a polymeric material used by this invention. In this case, the polyol used for manufacture of a general flexible polyurethane foam or an elastomer as poly hydroxylation ****, i.e., the polyether polyol which has the poly hydroxyl at the end, a polyester polyol, the polyether polyester polyol that is both copolymerization object are mentioned, and also general polyols, such as the so-called polymer polyol which is made to carry out the polymerization of the ethylenic unsaturated monomer into a polyol, and is obtained, can be used.

[0010] It is desirable to mainly use a **** hydrophilic-property urethane base material by making hydrophilic polyols, such as the above-mentioned polyether polyol, a polyester polyol, and a polytetramethylene ether glycol, into a constituent. Here, if the hydrophobic polyol like a polyisoprene polyol, a polybutadiene polyol, and a hydrogenation polybutadiene polyol is used as a subject, it is difficult to give conductivity with which are satisfied of a demand.

[0011] the poly isocyanate similarly used for manufacture of a general flexible polyurethane foam or an elastomer as a poly isocyanate compound, i.e., tolylene diisocyanate, (TDI), and poor quality -- it is used, the mixture of TDI, 4, and 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poor quality MDI, the aliphatic poly isocyanate of carbon numbers 2-18, the alicyclic poly isocyanate of carbon numbers 4-15, and these poly isocyanate, a denaturation object, for example, the prepolymer which is made to react with polyols partially and is obtained, etc.

[0012] Moreover, the anion kind is things other than halogen ion, and, specifically, as for the quarternary ammonium salt used for this invention as an electric conduction agent, hoe denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO, perchloric acid tetraethylammonium, perchloric acid tetrabutylammonium, and tetrabutylammonium fluoride, a hoe fluoride tetraethylammonium, etc. are illustrated. In addition, in these, hoe denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO, perchloric acid tetrabutylammonium, and tetrabutylammonium fluoride is used especially preferably.

[0013] By mixing the above-mentioned quarternary ammonium salt to the aforementioned base material, it becomes possible to adjust to a resistance field, while volume resistivity is called 1×10^5 to 1×10^{10} [Ωcm]. Moreover, it is also desirable to make these into a foam at the shape of form. Although there is no limit in the foaming method in the case of making it foam, the method of carrying out mixing use of the foaming agent and the method of mixing air bubbles by mechanical churning are used preferably.

[0014] Although there is no limit in the manufacture method of urethane, a polyether polyol, a polyester polyol, The polyol which carried out the addition polymerization of polyethylene lei oxide or the polypropylene oxide to the polytetramethylene ether glycol and the glycerol, A hydrophilic chain elongation agent and tolylene diisocyanate (TDI), such as ethylene glycol, a propanediol, and butanediol, Cross linking agents, such as diphenylmethane diisocyanate (MDI), crude diphenylmethane diisocyanate (KURUDO MDI), the urethane imine denaturation MDI, and isophorone diisocyanate, for conductive grant After mixing with reinforcing agents, such as carbon black, a crosslinking reaction catalyst, etc. the quarternary ammonium salt to add and if needed, the method of carrying out heat hardening is used preferably.

[0015] Although suitably used as each roller, such as development and an imprint, the conductive roller for electrophotography which are the main field of the inventions of this invention is not limited to these uses, and if it is a member for performing electrification/electric discharge operation, it is applicable to anything. Moreover, the gestalt may not be limited in the shape of [which was shown in drawing 1] a roller, either, and may be a gestalt of the shape of the shape of a brush, and a plate, and the letter of a block and others. Usually, or it plated to iron, by the use, rodding, such as stainless steel, can be covered with a conductive material of this invention, the outside may be further painted with a paint conductive, half-conductive, and/or insulating, according to a use, a protective film can be formed in the front face of a conductive roller layer, or, in short, this roller layer can also be formed in two or more layers. Anyway, usually, this invention half conductivity elastic member used for the conductive roller for electrophotography shows resistance stable in a resistance field, while calling it 1×10^5 to 1×10^{10} [Ωcm].

[0016] If an example of the imprint equipment using this conductive roller is explained, as shown in drawing 1 The conductive roller 1 in which conductive roller layer 1b was formed on the outside of rodding 1a the charged bodies 2-ed, such as a photo conductor drum, are contacted through imprint material (not shown), such as paper, -- making -- this imprint -- voltage is impressed by the power supply 3 between a member 1 and the charged body 2-ed, and developers, such as a toner on the charged body 2-ed, are imprinted to imprint material by generating electric field between the charged body-ed and imprint material When including this half conductivity member in electrophotography equipments, such as a copying machine, it is applied to the electrostatic picture development section, a toner, or the development material imprint section.

[0017] If predetermined voltage is impressed to the conductivity roller made from

urethane which added the mineral salt like a lithium perchlorate, a sodium perchlorate, and perchloric acid calcium as ion conductivity matter used conventionally here by the power supply 3 There was a case where it lapsed into the situation that resistance of a conductive roller goes up when operation is continued, while it had been kept continuous to like-pole nature potential, and it must stop having to impress high potential considerable when making predetermined current energize as a result, and predetermined current cannot be secured.

[0018] Although the mechanism about this resistance rise is not necessarily clear, if like-pole nature continuation impression is made, dissociation and polarization of this ionicity matter happen, and since current stops being able to flow easily, the roller which made conductivity discover by addition of the salt like a lithium perchlorate, a sodium perchlorate, perchloric acid calcium, and hoe lithium fluoride will be considered that resistance goes up.

[0019] As actually shown in the example of an experiment mentioned later, polar fixed voltage is impressed to the conductive roller using the sodium perchlorate as electric conduction material. When the fixed quantity of the amount of sodium and the amount of perchloric acid of the inside portion and lateral part of the roller with which resistance rose was carried out, while sodium was decreasing in number in the inside portion as compared with the standard sample which is not impressing voltage, perchloric acid was increasing, and on the other hand by the lateral part, sodium was increasing conversely. From this, electrophoresis polarization of the sodium perchlorate by voltage impression was accepted.

[0020] As ion conductivity matter, in this case, a lithium perchlorate, a sodium perchlorate, It replaces with the mineral salt like perchloric acid calcium, and is the organic ionicity matter. A denaturation fatty acid and dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO, a perchloric acid tetraethylammonium, By adding one sort chosen from the group which consists of quarternary ammonium salt like hoe perchloric acid tetrabutylammonium and tetrabutylammonium fluoride and a hoe fluoride tetraethylammonium, or two sorts or more Resistance can obtain a stable urethane material also at the time of prolonged energization by volume resistivity 1×10^5 to 1×10^{10} [$\Omega \cdot \text{cm}$].

[0021] Under the present circumstances, the molecular weight of the above-mentioned quarternary ammonium salt has [140 or more] the especially more preferably desirable range of 200–600. In addition, although it is essentially important to have added the above-mentioned quarternary ammonium salt to the energization long term stability of resistance in this case, you may use together the mineral salt

and carbon black like the lithium perchlorate and sodium perchlorate which are used conventionally, or perchloric acid calcium in the range which does not spoil the effect of this invention. Since there is resistance of 20 times or more in addition even if the resistance in the temperature of 15 degrees C and 10% of relative humidity is 100 or more times of the resistance in the temperature of 28 degrees C, and 85% of relative humidity in the state where an electric conduction agent is not added and hydrophilic polyurethane adds quarternary ammonium salt here, if the inorganic ion and carbon black like a lithium perchlorate are used together, resistance change at the time of low-humidity/temperature and high-humidity/temperature can be lessened. Moreover, it is also desirable to dissolve and use quarternary ammonium salt for solvents, such as the various ether and alcohol.

[0022] That the anion kinds which form quarternary ammonium salt should just be things other than halogen ion, although there is especially no limit, ClO_4^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_4^-$ are used, and ClO_4^- , BF_4^- , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_4^-$ are preferably used in respect of the solubility especially over hydrophilic urethane.

[0023] Although the conductive roller which is the example of the half-conductivity elastic member of this invention is described hereafter, this invention is not restricted to the following example. in addition, the conductivity according to voltage impression in advance of an example and the example of comparison -- the example of an experiment about the resistance rise mechanism of a member is described

[0024] By the [example of experiment] ion chromatography, the fixed quantity of the polarization movement of the ion matter was carried out. The used sample The TDI-100 (Sumitomo Beyer urethane company make, Sumi Joule T-100) 20 weight section, the polyether polyol (the Asahi Glass Co., Ltd. make --) which added propylene oxide and the ethyleneoxide to the glycerol and was made into molecular weight 5000 The EKISE Norian 828 100 weight section, 1, the 4-butanediol 6.3 weight section, The silicone system surfactant (Nippon Unicar make, SF2935F) 4 weight section, The dibutyltin dilaurate 0.03 weight section and the 33% diethylene-glycol monomethyl ester solution 0.02 weight section of a sodium perchlorate foam with the **** pouring machine made from Mondomix Co. -- KYUA [it / the mixture was poured into the mould which has arranged roller rodding in the center section, and / 80 degrees C] for 12 hours After KYUA, the buff was carried out to the predetermined size and the conductive roller was obtained. The diameter of a conductive roller was 16.5mm.

[0025] Subsequently, it is Model made from Treck, using an aluminum drum with a diameter of 30mm as a counterelectrode. The voltage of +1000V was impressed to

rodding of a conductive roller for 8 hours using 610 C power supply. The environment at the time of voltage impression was the temperature of 28 degrees C, and 85% of humidity. That whose initial resistance was about 2×10^7 ohms went up with voltage impression, and, 8 hours after, resistance rose to about about 1×10^8 ohms.

[0026] Respectively, immersing extraction was carried out for 24 hours, and the fixed quantity of 0.5g (it is called the inside below) of samples which cut off the portion from rodding of this roller in thickness of 2mm, 0.5g (it is called an outside below) of samples which cut off the surface portion of a roller in thickness of 2mm, and the 0.5g of the standard samples which did not impress voltage was carried out to 1.4ml distilled water by the ion chromatography. The used equipment is Oriental soda CCPD pump, Waters U-6K injector, Wescan electrical conductivity detector, Shimazu IC-A1 (for anion analysis), or IC-G1 (for cation analysis) column, and the rate of flow was considered as a part for 3ml/. The mobile phase used nitric-acid solution (2mM) for a phthalate buffer (4mM, pH 6.2) and cation analysis at anion analysis. A **** result is as being shown in Table 1, and a hypothesis called the resistance rise by polarization of the ion matter is supported from the result.

[0027]

[Table 1]

[0028] Combination prescription shown in the example of the [example 1] above-mentioned experiment, TDI-100 [i.e.,], 20 weight sections, The polyether polyol 100 weight section which added propylene oxide and the ethyleneoxide to the glycerol and was made into molecular weight 5000, 1, the 4-butanediol 6.3 weight section, the silicone system surfactant (Nippon Unicar make, SF2935F) 4 weight section, and the dibutyltin dilaurate 0.03 weight section -- and the inside of the above-mentioned example of an experiment -- the 33% diethylene monomethyl ester solution 0.02 weight section of a sodium perchlorate -- replacing with -- denaturation aliphatic series and dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO ($H[CH_2]_{4-20} -- C_2H_5N[CH_3]_2C_2H_5SO_4 --$) foam molecular weight 466 -- the 550 0.5 weight section with the ***** pouring machine made from Mondomix Co. -- the mixture was poured into the mould which has arranged roller rodding in the center section, and carried out question KYUA 80 degrees C at 12:00 After KYUA, the buff was carried out to the predetermined size and the conductive roller was obtained. [0029] In the equipment of drawing 1 , using the above-mentioned roller with a diameter of 16.5mm as a half-conductivity spring-material member of 1, using the aluminum drum with a diameter of 30mm, it set to the portion of 2 so that the rotational frequency of an

aluminum drum might serve as 17rpm. Subsequently, it is Model made from Treck as a constant-current generating power supply 3. 2microA constant current was impressed using 610C. It is drawing 2 which observed the voltage value at this time, asked for roller resistance from conversion with current value, and was plotted to the resistance welding time. Thereby, most rises of conductive roller resistance were not seen, but it was shown that good continuous running is possible.

[0030] Except having replaced with the denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO 0.5 weight section the ion conductivity material which carries out the [example 1 of comparison] combination, and having considered as the 33% diethylene-glycol monomethyl ester solution 0.02 weight section of a sodium perchlorate (NaClO_4 , molecular weight 122.5), it experimented like the example 1 and the change to the time of conductive roller resistance was shown in drawing 3. In this case, that whose initial resistance was about 2×10^7 ohms went up with voltage impression, and, 8 hours after, resistance has risen to 1×10^8 ohms or more. In order to secure the amount of current equivalent to initial value by this, one 5 times the voltage of initial value must be impressed.

[0031] Except having replaced with the denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO 0.5 weight section the ion conductivity material which carries out [example 2] combination, and having considered as the hoe fluoride [tetrabutylammonium] 0.2 weight section, it experimented like the example 1 and the change to the time of a conductive roller was shown in drawing 4. Most rises of conductive roller resistance were not seen, but it was shown that good continuous running is possible.

[0032] It experimented like the example 1 except having replaced with the denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO 0.5 weight section the ion conductivity grant agent which carries out the [example 2 of comparison] combination, and having considered as the acetylene black 2 weight section. When the voltage variation at the time of supplying the constant current of 2microA from the power supply of 3 with the equipment shown in drawing 1 was measured, voltage was periodically changed between 50V and 400V with rotation of a roller. Such a phenomenon is not observed in the example.

[0033] It experimented like the example 1 except having added the ion conductivity grant agent which carries out [example 3] combination to the denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO 0.5 weight section, and having considered as the 33% diethylene-glycol monomethyl ester solution 0.015 weight section of a sodium perchlorate (NaClO_4 and molecular weight 122.5) further. When the voltage

variation at the time of supplying the constant current of 2microA from the power supply of 3 with the equipment shown in drawing 1 was measured, the phenomenon of changing voltage periodically with rotation of a roller was not observed, but was good.

[of the resistance stability at the time of continuation energization]

[0034] It experimented like the example 1 except having added the ion conductivity material which carries out [example 4] combination to the denaturation aliphatic dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO 0.5 weight section, and having considered as the oil furnace carbon black (HAF class) 4 weight section further. When the voltage variation at the time of supplying the constant current of 2microA from the power supply of 3 with the equipment shown in drawing 1 was measured, the phenomenon of changing voltage periodically with rotation of a roller was not observed, but was good.

[of the resistance stability at the time of continuation energization]

[0035] [Example 3 of comparison] The 2 and 4-tolylene diisocyanate 18.2 weight section, and hydrogenation 1, the 2-polybutadiene polyol (molecular weight 2000) 100 weight section, 1, the 4-butanediol 6.3 weight section, and a silicone system surfactant (the Nippon Unicar make ---) The SF2935F4 weight section, the dibutyltin dilaurate 0.01 weight section, Foam denaturation aliphatic series and the dimethyl ethylammonium ETOSARUFETO ($\text{H}[\text{CH}_2]_{14}\text{-}20\text{C}_2\text{H}_5\text{N}[\text{CH}_3]_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, molecular weight 466-550) 0.5 weight section with the ***** pouring machine made from Mondomix Co. The mixture was poured into the mould which has arranged roller rodding in the center section, and carried out question KYUA 80 degrees C at 12:00. After KYUA, the buff was carried out to the predetermined size and the elastic roller was obtained. Resistance of this roller is 2×10^{12} ohms, and has not given conductivity.

[0036]

[Effect of the Invention] If a thing without elevation and change of resistance is obtained and this is applied to an electrophotography process even if it carries out continuous duty according to the conductive roller using the material of this invention as explained above, it will be stabilized also in prolonged use and a good picture will be acquired.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing an example of the electrification system using the half-conductivity elastic member of this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows the change in resistance by the continuous duty of the conductive roller manufactured using the half-conductivity elastic member concerning an example 1.

[Drawing 3] It is the graph which shows the change in resistance by the continuous duty of the conductive roller of the example 1 of comparison manufactured using the conventional conductive material.

[Drawing 4] It is the graph which shows the change in resistance by the continuous duty of the conductive roller manufactured using the half-conductivity elastic member concerning an example 2.

[Description of Notations]

1 Electrification Roller (Conductive Member)

1a Rodding

1b Conductive roller layer (subject)

2 Photo Conductor Roll (Charged Body-ed)

3 Power Supply

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-169641

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	B
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
5/17		5/17	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D
審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-345895	(71) 出願人	000005278
(62) 分割の表示	特願平6-164271の分割		株式会社ブリヂストン
(22) 出願日	平成6年(1994) 7月15日		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(31) 優先権主張番号	特願平5-200026	(72) 発明者	中島 正
(32) 優先日	平5(1993) 7月19日		東京都世田谷区代田2-10-8
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	高木 光治
(31) 優先権主張番号	特願平5-235800		東京都小平市小川東町3-3-6-305
(32) 優先日	平5(1993) 8月27日	(72) 発明者	金田 博
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		東京都小平市小川西町3-21-7
		(72) 発明者	川越 隆博
			埼玉県所沢市育葉台1302-57
		(72) 発明者	澤 英司
			神奈川県藤沢市藤沢34-2-912
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導電性高分子弾性部材

(57) 【要約】

【課題】 長時間通電しても抵抗値の上昇や変動による性能低下を招くことなく、現像ローラや複写ローラなどの電子写真用導電性ローラとして好適に用いることができる半導電性高分子弾性部材を得る。

【解決手段】 高分子材料を基材とし、これに第4級アンモニウム塩（ただし、負イオン種がハロゲンイオンであるものを除く）を添加してなり、電気抵抗が、温度28℃、相対湿度85%において測定電圧1000Vで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ であり、かつ同条件で8時間連続通電した時の電気抵抗が初期抵抗の5倍未満であることを特徴とする半導電性高分子弾性部材を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料を基材とし、これに第4級アンモニウム塩（ただし、負イオン種がハロゲンイオンであるものを除く）を添加してなり、電気抵抗が、温度28℃、相対湿度85%において測定電圧1000Vで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm]であり、かつ同条件で8時間連続通電した時の電気抵抗が初期抵抗の5倍未満であることを特徴とする半導電性高分子弾性部材。

【請求項2】 上記第4級アンモニウム塩の負イオン種が、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 SO_4^{2-} 又は $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}$ 10 O_4^- である請求項1記載の半導電性高分子弾性部材。

【請求項3】 上記高分子材料が、主に親水性ウレタン樹脂からなるものである請求項1又は2記載の半導電性高分子弾性部材。

【請求項4】 無機イオン物質及び／又はカーボンブラックを第4級アンモニウム塩に加えて高分子材料に添加してなる請求項1～3のいずれか1項に記載の半導電性高分子弾性部材。

【請求項5】 電子写真プロセス用弾性ローラである請求項1～4のいずれか1項に記載の半導電性高分子弾性部材。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止機能を有する包装部材や衝撃吸収部材、電子プロセス等で利用する半導電性高分子弾性部材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い電子部品を保護するため包装材及び衝撃吸収材の帯電防止技術に対する要求が高まっている。又、電子写真技術の進歩に伴い乾式電子写真装置の転写材、トナーに対する接触帯電部材として半導電性弾性ローラが注目されており、現像ローラ、複写ローラ等に用いられている。半導電性弾性ローラは、従来より用いられているコロトロン帯電器と比較して、転写材等に対して低い電源電圧で必要な帯電量が与えられるという利点がある。これらの目的に用いられる弾性ローラには、通常ゴム・ウレタン等の高分子エラストマーや高分子フォーム材料が用いられ、これにカーボンブラック等の導電材を配合して所望の導電性を付与したものが使用されていた。

【0003】このような用途に用いられる半導電性部材は所定の電気抵抗値であるのみならず、電気抵抗の位置ばらつきが少なく、かつ電気抵抗の印加電圧依存性が少なく、かつ連続して通電した際の電気抵抗の変動幅が少ないことが必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】カーボンブラック等の混入により電子写真プロセスに必要な $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm]という中抵抗領域で抵抗値を一定に製造することは困難であり、又、金属や金属酸化物の粉末 50

やウイスキー及び／又はカーボンブラック等のフィラーを混入することにより所定の抵抗値に調整した高分子エラストマーや高分子フォーム等の高分子部材は、電気抵抗の位置ばらつきが大きく、電気抵抗の測定電圧依存性が大きいという問題点があった。

【0005】そこで、過塩素酸ナトリウム等の如きイオン導電性物質を混入することにより中抵抗領域で抵抗一定のローラを製造している。ところが、このようなローラを長時間通電状態で運転し続けると漸次抵抗が増大していき、電子写真用途に用いた場合は画像不良を引き起こすという問題点があった。従って、本発明はかかる従来の半導電性弾性材料の欠点を解決し、上述した諸特性を兼備した半導電性弾性部材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、高分子材料に、導電剤として負イオン種がハロゲンイオン以外のものである第4級アンモニウム塩を添加して抵抗調整を行うことにより、電気抵抗が、温度28℃、相対湿度85%において測定電圧1000Vで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm]と中抵抗領域であり、かつ同条件で8時間連続通電しても電気抵抗が初期抵抗の5倍未満である半導電性高分子弾性部材を得ることができ、長時間通電しても抵抗値の上昇や変動による性能低下を招くことなく、現像ローラや複写ローラなどの電子写真用導電性ローラとして好適に用いることができる半導電性高分子弾性部材を提供し得ることを発見し、本発明を完成したものである。

【0007】従って、本発明は、高分子材料を基材とし、これに第4級アンモニウム塩（ただし、負イオン種がハロゲンイオンであるものを除く）を添加してなり、電気抵抗が、温度28℃、相対湿度85%において測定電圧1000Vで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm]であり、かつ同条件で8時間連続通電した時の電気抵抗が初期抵抗の5倍未満であることを特徴とする半導電性高分子弾性部材を提供するものである。 30

【0008】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明に係る半導電性高分子弾性部材は、上述のように、高分子材料を基材とし、これに第4級アンモニウム塩（ただし、負イオン種がハロゲンイオンであるものを除く）を添加したものであり、電気抵抗が、温度28℃、相対湿度85%において測定電圧1000Vで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm]、同条件で8時間連続通電した時の電気抵抗が初期抵抗の5倍未満、同温度／湿度条件での測定電圧10Vにおける電気抵抗が、測定電圧5000Vにおける電気抵抗の2倍以下、という物性を有するものである。 40

【0009】本発明で使用される高分子物質としては、ポリヒドロキシル化合物とポリイソシアネート化合物と

を混合して加熱硬化させる一般的な方法により得ることができる。この場合、ポリヒドロキシ化合物としては、一般の軟質ポリウレタンフォームやエラストマーの製造に用いられるポリオール、即ち末端にポリヒドロキシ基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及び両者の共重合物であるポリエーテルポリエステルポリオール等が挙げられるほか、ポリオール中にエチレン性不飽和単量体を重合させて得られる所謂ポリマーポリオール等の一般的なポリオールが使用できる。

【0010】上記ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の親水性ポリオールを構成成分として含む親水性ウレタン基材を主として用いることが好ましい。ここで、ポリイソブレン・ポリオールやポリブタジエン・ポリオール、水素添加ポリブタジエン・ポリオールの如き疎水性ポリオールを主体として用いると、要求を満足するような導電性を付与することが困難である。

【0011】ポリイソシアネート化合物としては、同様に一般的な軟質ポリウレタンフォームやエラストマーの製造に用いられるポリイソシアネート、即ちトリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、及びこれらポリイソシアネートの混合物や変性物、例えば部分的にポリオール類と反応させて得られるブレポリマー等が用いられる。

【0012】また、本発明に導電剤として用いられる第4級アンモニウム塩は、その負イオン種がハロゲンイオン以外のものであり、具体的には、変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、等が例示される。なお、これらの中では、変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウムが特に好ましく用いられる。

【0013】前記の基材に上記の第4級アンモニウム塩を混合することにより、体積固有抵抗を $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega \text{cm}]$ という中抵抗領域に調整することが可能となる。また、これらをフォーム状に発泡体とすることも好ましい。発泡させる場合の発泡方法に制限はないが、発泡剤を混入する方法や機械的な攪拌により気泡を混入する方法が好ましく用いられる。

【0014】ウレタンの製造方法に制限はないが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、グリセリンにポリエチレオキシサイドやポリブロピレンオキシサイドを付加重

合したポリオール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等の親水性鎖延長剤とトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート(クルードMDI)、ウレタンイミン変性MDI、イソホロンジイソシアネート等の架橋剤を、導電性付与のために、添加する第4級アンモニウム塩、及び必要に応じてカーボンブラック等の補強剤、架橋反応触媒等と共に混合した後、加熱硬化させる方法が好ましく用いられる。

【0015】本発明の主な利用分野である電子写真用導電性ローラは、現像、転写等の各ローラとして好適に用いられるが、これらの用途に限定されるものではなく、帯電/除電操作を行うための部材であればいずれのものにも適用できる。また、その形態も、図1に示したローラ状に限定されるものではなく、例えば、ブラシ状、プレート状、ブロック状その他の形態であっても良い。通常は、鉄にメッキを施した、或はステンレス等の芯金を本発明の導電性材料で被覆したものであり、用途により更にその外側に導電性及び/又は半導電性及び/又は絶縁性の塗料により塗装しても良く、要は用途に応じて導電性ローラ層の表面に保護皮膜を形成したり、該ローラ層を複数層に形成することも出来る。いずれにしても電子写真用導電性ローラに使用される本発明半導電性弾性部材は、通常、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega \text{cm}]$ という中抵抗領域で安定な抵抗値を示すものである。

【0016】本導電性ローラを用いた転写装置の一例を説明すると、図1に示したように、芯金1aの外側に導電性ローラ層1bを形成した導電性ローラ1を、感光体ドラム等の被帯電体2に紙等の転写材(図示せず)を介して当接させ、この転写部材1と被帯電体2との間に電源3により電圧を印加し、被帯電体と転写材間に電界を発生させることによって、被帯電体2上のトナー等の現像剤を転写材に転写するものである。本半導電性部材を複写機等の電子写真装置に組み込む場合は、静電画像現像部、トナー又は現像材転写部等に応用される。

【0017】ここで、従来より用いられていたイオン導電性物質として過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウムの如き無機塩を添加したウレタン製導電性ローラに、所定の電圧が電源3によって印加されると、連続的に同極性電位に保たれたまま運転を継続した場合、導電性ローラの抵抗が上昇し、所定の電流を通電せしめる場合に相当の高電位を印加しなくてはならなくなり、ひいては所定電流が確保できない状況に陥る場合があった。

【0018】この抵抗上昇に関するメカニズムは必ずしも明確ではないが、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、ホウフッ化リチウムの如き塩の添加により導電性を発現させたローラは、同極性運

10

20

30

40

50

続印加がなされると、このイオン性物質の解離・分極が起こり、電流が流れにくくなるために抵抗が上昇するものと考えられる。

【0019】実際、後述する実験例に示すように、過塩素酸ナトリウムを導電材として用いた導電性ローラに一定極性の電圧を印加し、抵抗値が上昇したローラの内側部分と外側部分のナトリウム量及び過塩素酸量を定量したところ、電圧を印加していない標準試料に比較して、内側部分ではナトリウムが減少していると共に過塩素酸が増加しており、一方外側部分では逆にナトリウムが増加していた。このことから、電圧印加による過塩素酸ナトリウムの電気泳動分極が認められた。

【0020】この場合、イオン導電性物質として過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウムの如き無機塩に代えて、有機イオン性物質である、変性脂肪酸・ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウムの如き第4級アンモニウム塩からなる群より選ばれる1種又は2種以上を添加することによって、体積固有抵抗 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$ [Ωcm] で長時間通電時にも抵抗が安定であるウレタン材料を得ることができる。

【0021】この際、上記第4級アンモニウム塩の分子量は140以上、より好ましくは200～600の範囲が特に好ましい。なお、この場合抵抗の通電長期安定性には上記の第4級アンモニウム塩を添加したことが本質的に重要であるが、本発明の効能を損なわない範囲で、従来より用いられている過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、又は過塩素酸カルシウムの如き無機塩やカーボンブラックを併用しても良い。ここで、親水性のポリウレタンは、導電剤を添加しない状態で温度15℃、相対湿度10%における抵抗値が、温度28℃、相対湿度85%における抵抗値の100倍以上であり、第4級アンモニウム塩を添加してもなお20倍以上の抵抗値があるので、過塩素酸リチウムの如き無機イオンやカーボンブラックを併用すると、低温低湿時と高温高湿時の抵抗変動を少なくすることが出来る。又、第4級アンモニウム塩を各種エーテル、アルコール等の溶媒に溶解して用いることも好ましい。

【0022】第4級アンモニウム塩を形成する負イオン種は、ハロゲンイオン以外のものであればよく、特に制限は無いが、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ が用いられ、特に親水性ウレタンに対する溶解性の点で ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ が好ましく用いられる。

【0023】以下、本発明の半導電性弾性部材の実施例である導電性ローラについて述べるが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例、比較例に先立ち、電圧印加による導電性部材の抵抗上昇メカニズムについての実験例を記す。

【0024】[実験例] イオンクロマトグラフ法により、イオン物質の分極移動を定量した。用いた試料は、TDI-100（住友バイエルウレタン社製、スミジュールT-100）20重量部、グリセリンにプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加して分子量5000としたポリエーテルポリオール（旭硝子社製、エキセノール828）100重量部、1,4-ブタンジオール6.3重量部、シリコン系界面活性剤（日本ユニカ社製、SF2935F）4重量部、ジブチルチンジラウレート0.03重量部、過塩素酸ナトリウムの3.3%ジエチレングリコールモノメチルエステル溶液0.02重量部を、Mondomix社製泡立注入機で泡立て、その混合物をローラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し80℃で、12時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし導電性ローラを得た。導電性ローラの直径は16.5mmであった。

【0025】次いで、直径30mmのアルミドラムを対向電極として、Treck社製Model 610C電源を用いて、導電性ローラの芯金に+1000Vの電圧を8時間印加した。電圧印加時の環境は、温度28℃、湿度85%であった。初期抵抗は約 $2 \times 10^7 \Omega$ であったものが電圧印加と共に上昇し、8時間後には約 $1 \times 10^8 \Omega$ 程度まで抵抗値が上昇した。

【0026】このローラの芯金よりの部分を2mmの厚さに切り取った試料（以下内側と呼ぶ）0.5gとローラの表面部分を2mmの厚さに切り取った試料（以下外側と呼ぶ）0.5g、及び電圧を印加しなかった標準試料0.5gを各々1.4mlの蒸留水に24時間浸漬抽出し、イオンクロマトグラフ法により定量した。用いた装置は、東洋曹達CCPDポンプ、ウォーターズU-6Kインジェクター、Wescan電気伝導度検出器、島津IC-A1（アニオン分析用）又はIC-G1（カチオン分析用）カラムで、流速は3ml/分とした。移動相はアニオン分析にはフタル酸緩衝液（4mM, pH 6.2）、カチオン分析には硝酸水溶液（2mM）を用いた。分析結果は表1に示す通りであり、その結果からイオン物質の分極による抵抗上昇という仮説が支持される。

【0027】

【表1】

	ナトリウム (ppm)	過塩素酸 (ppm)
内側	26	37
外側	43	33
標準	33	33

【0028】〔実施例1〕上記実験例に示した配合処方、即ちTDI-100を20重量部、グリセリンにブ
ロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加して分
子量5000としたポリエーテルポリオール100重量
部、1,4-ブタンジオール6.3重量部、シリコン
系界面活性剤（日本ユニカ社製、SF2935F）4重
量部、ジブチルチンジラウレート0.03重量部、そし
て、上記実験例のうち過塩素酸ナトリウムの33%ジエ
チレンモノメチルエステル溶液0.02重量部に代えて
変性脂肪酸・ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート（ $H[CH_2]_{14.2}C_2H_5N[CH_3]_2C_2H_5SO_4$ 、分子量466~550）0.5重量部をMond
omix社製泡立て注入機で泡立て、その混合物をロー
ラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し80℃、1
2時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし
て導電性ローラを得た。

【0029】図1の装置において、1の半導電性弾性材
料部材として直径16.5mmの上記ローラを用い、2
の部分には直径30mmのアルミドラムを用いて、アル
ミドラムの回転数が17rpmとなるように設定した。
次いで、定電流発生電源3としてTreck社製Mod
el 610Cを用い、2μA定電流を印加した。この
時の電圧値を観測して電流値との換算からローラ抵抗を
求め、通電時間に対してプロットしたものが図2であ
る。これにより導電性ローラ抵抗の上昇はほとんど見ら
れず、良好な連続運転が可能であることが示された。

【0030】〔比較例1〕配合するイオン導電性材料を
変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート0.5重量部に代えて過塩素酸ナトリウム（ $NaClO_4$ 、分子量122.5）の33%ジエチレングリ
コールモノメチルエステル溶液0.02重量部とした以外
は、実施例1と同様にして実験を行い、導電性ローラ抵
抗の時間に対する変化を図3に示した。この場合、初期
抵抗が約 $2 \times 10^7 \Omega$ であったものが電圧印加と共に上
昇し、8時間後には $1 \times 10^8 \Omega$ 以上まで抵抗値が上昇
してしまった。このことにより初期値と同等の電流量を
確保するためには、初期値の5倍の電圧を印加しなけれ
ばならないことになる。

【0031】〔実施例2〕配合するイオン導電性材料を
変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート0.5重量部に代えてホウフッ化テトラブチルアンモ
ニウム0.2重量部とした以外は実施例1と同様に実験
を行い、導電性ローラの時間に対する変化を図4に示し
た。導電性ローラ抵抗の上昇はほとんど見られず、良好

な連続運転が可能であることが示された。

【0032】〔比較例2〕配合するイオン導電性付与剤
を変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート0.5重量部に代えてアセチレンブラック2重量部
とした以外は実施例1と同様に実験を行った。図1に示
す装置により3の電源より2μAの定電流を供給した際
の電圧変動を測定したところ、ローラの回転に伴い、電
圧が周期的に50Vから400Vの間で変動した。この
ような現象は実施例では観測されない。

【0033】〔実施例3〕配合するイオン導電性付与剤
を変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート0.5重量部に加え更に過塩素酸ナトリウム（ $NaClO_4$ 、分子量122.5）の33%ジエチレングリ
コールモノメチルエステル溶液0.015重量部とした
以外は実施例1と同様に実験を行った。図1に示す装置
により3の電源より2μAの定電流を供給した際の電圧
変動を測定したところ、ローラの回転に伴い電圧が周期
的に変動する現象は観測されず、連続通電時の抵抗安定
性も良好であった。

【0034】〔実施例4〕配合するイオン導電性材料を
変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェ
ート0.5重量部に加え更にオイルファネス・カーボン
ブラック（HAF級）4重量部とした以外は実施例1と
同様に実験を行った。図1に示す装置により3の電源よ
り2μAの定電流を供給した際の電圧変動を測定したと
ころ、ローラの回転に伴い電圧が周期的に変動する現象
は観測されず、連続通電時の抵抗安定性も良好であっ
た。

【0035】〔比較例3〕2,4-トリレンジイソシア
ネート18.2重量部と水素添加1,2-ポリブタジエ
ンポリオール（分子量2000）100重量部、1,4-
ブタンジオール6.3重量部、シリコン系界面活性
剤（日本ユニカ社製、SF2935F）4重量部、ジブ
チルチンジラウレート0.01重量部、変性脂肪酸・ジ
メチルエチルアンモニウムエトサルフェート（ $H[CH_2]_{14.2}C_2H_5N[CH_3]_2C_2H_5SO_4$ 、分子量46
6~550）0.5重量部をMondomix社製泡
立て注入機で泡立て、その混合物をローラ芯金を中央部
に配置したモールドに注入し80℃、12時間キュアし
た。キュア後、所定の寸法にバフし弾性ローラを得
た。このローラの抵抗は $2 \times 10^{12} \Omega$ であり、導電性を
付与できなかった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の材料を用

いた導電性ローラによれば、連続使用しても抵抗の上昇や変動のないものが得られ、これを電子写真プロセスに適用すれば、長時間使用においても安定して良好な画像が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導電性弾性部材を用いた帯電システムの一例を示す概略図である。

【図2】実施例1にかかる半導電性弾性部材を用いて製造した導電性ローラの連続使用による抵抗値変化を示すグラフである。

【図3】従来の導電性材料を用いて製造した比較例1の*

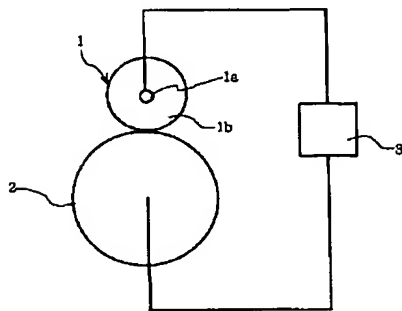
*導電性ローラの連続使用による抵抗値変化を示すグラフである。

【図4】実施例2にかかる半導電性弾性部材を用いて製造した導電性ローラの連続使用による抵抗値変化を示すグラフである。

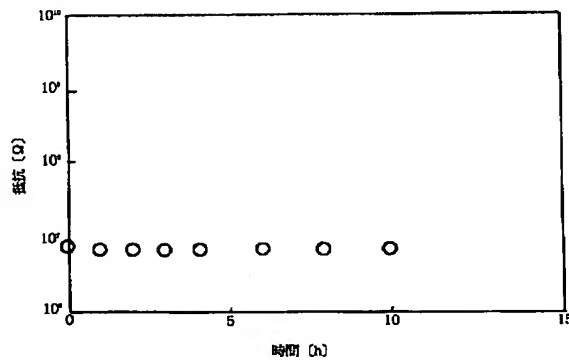
【符号の説明】

- 1 帯電ローラ（導電部材）
- 1a 芯金
- 1b 導電性ローラ層（主体）
- 2 感光体ドラム（被帯電体）
- 3 電源

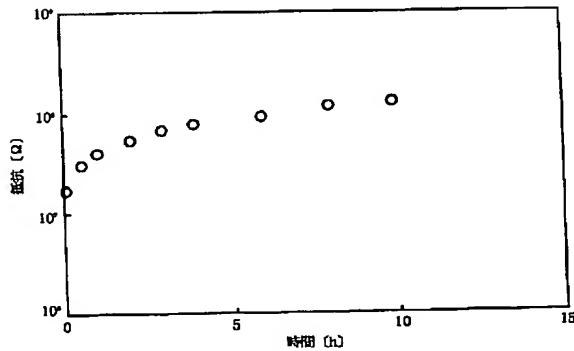
【図1】



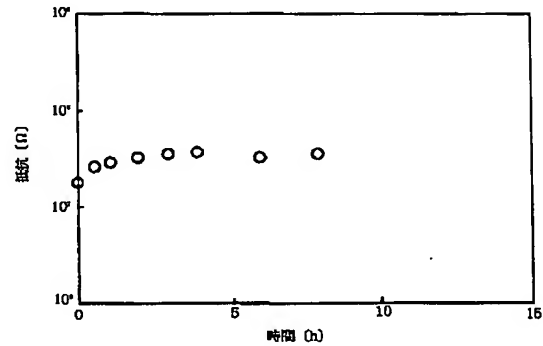
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03G 15/16

識別記号

103

F I

G03G 15/16

103